

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-290151

(43)Date of publication of application : 11.11.1997

51)Int.Cl.

B01J 20/22
B01J 20/28
B01J 20/32
// C07F 1/08

21)Application number : 08-107208

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

22)Date of filing : 26.04.1996

(72)Inventor : SEKI KENJI

54) CHEMICAL SUBSTANCE ADSORBING MATERIAL AND ITS PREPARATION

57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To fix an organometallic complex to a base material without using a binder, and to prevent an adsorption capacity from being hindered by sticking the organometallic complex which can adsorb chemical substances to the base material having voids through which fluid can pass.

SOLUTION: A chemical substance adsorbing agent used in a fluid treatment apparatus which is contacted with fluid such as liquid and gas and separates and removes a specified component contained in the fluid by physical and chemical actions such as adsorption which is made by sticking an organometallic complex which can adsorb chemical substances to a base material having voids through which fluid can pass is produced by a method in which the base material having voids through which fluid can pass is immersed in a reaction solution which can form the organometallic complex which can adsorb chemical substances to form the complex on the surface of the base material. In this process, a metal complex used for the adsorbent is preferably an organometallic complex having one-dimensional or three-dimensional channel structure and is made to be able to receive and adsorb a chemical substance to be removed in a void in a molecule based on the channel structure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-290151

(43)公開日 平成9年(1997)11月11日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 20/22			B 01 J 20/22	A
				B
	20/28		20/28	A
	20/32		20/32	Z
// C 07 F 1/08		C 07 F 1/08		B

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L (全4頁)

(21)出願番号 特願平8-107208

(22)出願日 平成8年(1996)4月26日

(71)出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72)発明者 関 建司

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(74)代理人 弁理士 北村 修

(54)【発明の名称】 化学物質吸着材及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】粉体の吸着材を使用する場合に要求されるバインダーを使用して基材に固着する工程のような別工程を必要としない化学物質吸着材の製造方法を提供すること。

【解決手段】有機金属錯体を製造する際にその反応溶液に流体が透過可能な空隙を有する基材を浸漬し、基材表面に有機金属錯体が付着した化学物質吸着材を製造し、流体処理装置に供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】流体が透過可能な空隙を有する基材に化学物質吸着可能な有機金属錯体が付着された化学物質吸着材。

【請求項2】前記有機金属錯体が、1次元若しくは3次元チャンネル構造を有する有機金属錯体である請求項1記載の化学物質吸着材。

【請求項3】化学物質吸着可能な有機金属錯体を形成可能な反応溶液中に流体が透過可能な空隙を有する基材を浸漬し、基材表面に前記金属錯体を形成させる化学物質吸着材の製造方法。

【請求項4】金属塩の溶液と有機配位子の溶液を混合し、前記混合溶液に流体が透過可能な空隙を有する基材を浸漬する、請求項3記載の化学物質吸着材の製造方法。

【請求項5】流体が透過可能な空隙を有する基材として、少なくとも表面部に熱融着層を有する基材を使用する、請求項3記載の化学物質吸着材の製造方法。

【請求項6】金属塩の溶液と有機配位子の溶液を混合し、前記混合溶液に流体が透過可能な空隙を有する基材を浸漬して基材表面に金属錯体を形成せしめた後、加熱し、熱融着層により有機金属錯体を基材に融着させる工程を含む請求項5記載の化学物質吸着材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液体、気体等の流体と接触させ、前記流体中に含まれる特定の成分を吸着などの物理的、化学的作用により分離除去を行う流体処理装置に使用する化学物質吸着剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、複数成分が混合された流体より特定の成分を吸着等の作用により分離除去する方法としては、活性炭に代表される吸着剤に処理すべき流体を接触させる方法が採られていた。前記吸着剤は、粉体である場合には顆粒状に成形してカラムなどに充填して処理装置に装着する方法、又は粉体のまま適当なバインダーを使用して基材に固着し処理装置に装着する方法等が採用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】有機金属錯体を吸着剤として使用する場合も、活性炭のような使用方法が可能であるが、それぞれ別個の工程、操作が必要になる。本発明は、有機金属錯体を製造する際にその反応溶液に流体が透過可能な空隙を有する基材を浸漬し、基材表面に有機金属錯体が付着した化学物質吸着材を製造し、流体処理装置に供することにある。本発明にかかる化学物質吸着材は、フィルター、化学物質分離材等に使用可能であり、具体的には、空気清浄器やエアコンのフィルター、浄水器のフィルター等に使用可能である。

【0004】

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】本発明は、流体が透過可能な空隙を有する基材に化学物質吸着可能な有機金属錯体が付着された化学物質吸着材に関するものである。かかる化学物質吸着材を流体処理装置の流体の流路に設置すれば、処理すべき流体に含まれる特定成分が除去される。この化学物質吸着材には吸着材を付着指せるためにバインダーを使用していないために吸着材粒子の表面がバインダーにより覆われることがなく、有機金属錯体の吸着能力が全く阻害されることがない。また、本発明の化学物質吸着材の形状を流体処理装置の取付部に合わせておくことにより、取付、交換が容易に行える。

【0005】本発明の化学物質吸着材に使用する前記有機金属錯体は、1次元若しくは3次元チャンネル構造を有する有機金属錯体であることが好ましい。金属錯体全体にこれらのチャンネル構造が形成され、このチャンネル構造に基づく分子中の空隙に除去すべき化学物質が収納、吸着される。金属イオンの種類、錯体の原料である金属塩における金属イオンの対イオン、及び有機配位子の種類等により前記チャンネル構造と空隙のサイズが決定され、吸着される分子が決まるため、流体中より吸着除去する化学物質が特定される。

【0006】本発明の化学物質吸着材は、化学物質吸着可能な有機金属錯体を形成可能な反応溶液中に流体が透過可能な空隙を有する基材を浸漬し、基材表面に前記金属錯体を形成させることにより製造される。一般に結晶は核となる物質の周囲に成長するが、本発明はこの特性を利用し、化学物質吸着可能な有機金属錯体を形成可能な反応溶液中に流体が透過可能な空隙を有する基材の表面に有機金属錯体を付着させ、化学物質吸着材を製造するものである。この製造方法によれば有機金属錯体を製造後、別途基材への付着工程を設けることなく化学物質吸着材を製造することが可能である。前記の化学物質吸着可能な有機金属錯体を形成可能な反応溶液は、請求項4記載のように有機配位子の溶液と金属イオンの溶液を混合したものが使用可能である。本発明に使用する有機金属錯体はこの溶液より生成する。

【0007】本発明に使用する流体が透過可能な空隙を有する基材として、少なくとも表面部に熱融着層を有するものを使用することが好ましい態様である。基材の表面部に熱融着層を有するものを使用し、基材表面に有機金属錯体を付着させたのち加熱して析出して付着した錯体と基材とを融着させることにより、錯体をより強固に基材に固着することができる。この場合、融着面はごく一部であるため有機金属錯体の表面積に与える影響はわずかであり、その吸着能力は変わらない。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明は、流体が透過可能な空隙を有する基材に化学物質吸着可能な有機金属錯体が付着された化学物質吸着材及びその製造方法に関するものである。

【0009】本発明において使用する流体が透過可能な空隙を有する基材としては、多孔性のフィルム、発泡体や不織布が使用可能であるが、連続気泡のポリウレタンフォーム、特にスコットフォームと称されるポリウレタンフォーム、不織布等の使用が流体の透過の際の圧損が少なく、好ましい。これらはいずれも、何らの処理をすることなく除塵フィルターとして使用されるものであり、流体が通過可能な空隙を有する基材として代表的なものである。これらの部材は、処理すべき流体の流れに対する断面積が大きい場合は、その負荷に耐えるため補強する必要があり、金属錯体の付着前、もしくは付着後に骨格となる部材に固着することが好ましい。

【0010】これらの基材の少なくとも表面部に設けられる熱融着層に使用される材料としては比較的の低温で溶融、軟化する樹脂が好ましく、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等が例示できる。また、これらの熱融着性材料を基材表面に設ける手段としては、ポリウレタンフォームや不織布等の基材をこれらの熱融着性材料の溶液、水分散体等にて含浸、スプレー塗装等により処理する方法、また、不織布等、纖維を使用した基材の場合は、纖維自体を2層構造とする方法などが例示できる。

【0011】本発明に使用する1次元若しくは3次元チャンネル構造を有する有機金属錯体は、以下(a)～(c)に示されるものより選択されることが好ましい。(a)分子内の点対称位置に配置された2個のカルボキシル基を有するジカルボン酸と金属イオンにより形成される錯体。

(b)剛直な骨格の両末端に金属イオンに配位可能な原子を有する2座配位可能な有機配位子と2価の金属イオンにより形成される錯体。

(c)剛直な骨格の両末端に金属イオンに配位可能な原子を有する2座配位可能な有機配位子、2,3-ピラジンジカルボン酸と2価の金属イオンにより形成される錯体。

これらの錯体は、有機配位子の溶液と原料である金属塩の溶液を混合、反応させることにより得られる。

【0012】前記(a)～(c)の有機金属錯体はX線回折のパターンの解析より、1次元又は3次元チャンネル構造を有していることがわかる。例えば(a)の錯体としてテレフタル酸銅を例にとって説明すると、銅は平面4配位であり、2個の銅イオンをテレフタル酸4分子が90°ごとに囲むようにして配置し、カルボキシル基の2個の酸素原子はそれぞれ別の銅イオンに配位している。即ち、テレフタル酸分子は格子状に配列し、その格子点に2個の銅イオンが存在する。そして、銅イオンとジカルボン酸より形成される層が積層された形で結晶が構成されている。その結果、格子が積層されて1次元チャンネルが形成される。

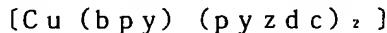
【0013】(b)の錯体として、



(bpy = 4, 4' -ビペリジル)

なる組成の錯体について説明すると、1個のNiイオンの周囲、平面上に90°ごとに4, 4' -ビペリジルが4分子N原子により配位し、4, 4' -ビペリジルは他のN原子によりそれぞれ別のNiイオンに配位し、平面状の格子を形成し、この格子が、Niイオンが直線状に並ぶように積層して結晶が構成されており、格子が積層により連続して、前記(a)の例同様に1次元チャンネルを形成する。

【0014】また、(c)の錯体として、



(bpy = 4, 4' -ビペリジル、pyzdc = 2, 3-ピラジンジカルボン酸)

なる組成を有する錯体を例として説明すると、2, 3-ピラジンジカルボン酸が銅イオンに配位して平面状の構造を形成し、この平面を銅イオンに配位した4, 4' -ビペリジルが結合する形で積層し結晶が構成され、この層間にチャンネル構造が形成される。

【0015】(a)の錯体を構成する有機配位子である、分子内の点対称位置に配置された2個のカルボキシル基を有するジカルボン酸としては、テレフタル酸、フマル酸、1, 4-トランス-シクロヘキサンジカルボン酸、4, 4' -ビフェニルジカルボン酸が例示される。また、金属イオンとしては、銅イオン、クロムイオン、モリブデンイオン、ロジウムイオン、パラジウムイオン、タングステンイオン、が例示でき、前記ジカルボン酸と組み合わせて錯体が形成される。

【0016】(b)の錯体を構成する有機配位子としては、ピラジン、4, 4' -ビペリジル、トランス-1, 2-ビス(4-ペリジル)エチレン、1, 4-ジシアノベンゼン、4, 4' -ジシアノビフェニル、1, 2-ジシアノエチレン、1, 4-ビス(4-ペリジル)ベンゼンより選択されるものが好ましく、金属イオンとしては2価の金属イオンが使用され、具体的にはCo、Ni、Cu、Znより選択されるものの使用が好ましい。

【0017】(c)の錯体を構成する有機配位子は、(b)に使用される有機配位子の1種とピラジンジカルボン酸が併用され、金属イオンとしては(b)と同じものが使用される。

【0018】これらの有機金属錯体の製造は、有機配位子の溶液と原料の金属塩の溶液を準備してこれらを混合し、反応させることにより行う。使用される溶剤は有機配位子、金属イオンと反応したり錯体を形成するものでなければ特に制限されない。また、金属イオンの対イオンもその金属塩の溶剤への溶解性、生成する錯体の1次元チャンネル構造の形成を阻害するものでなければ特に限定されない。(a)の錯体の製造においては、ジカルボン酸の溶液に有機酸を添加してpHを調整することが好ましく、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン

酸等が使用できる。

【0019】上記の有機金属錯体を生成する溶液に流体が透過可能な空隙を有する基材として、多孔性のフィルム、発泡体や不織布、特に連続気泡のポリウレタンフォーム、不織布等を浸漬すると、この基材表面に有機金属錯体が付着して形成され、本発明の化学物質吸着材が得られる。

【0020】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

(有機金属錯体生成溶液1) メタノール 100 cm^3 、ギ酸 14 cm^3 の混合溶媒に1, 4-トランスーシクロヘキサンジカルボン酸2. 53gを溶解し、常温に冷却する。得られた1, 4-トランスーシクロヘキサンジカルボン酸溶液に、攪拌下に、ギ酸銅3. 3gをメタノール 100 cm^3 に溶解した溶液を滴下し、有機金属錯体生成溶液1を得た。この生成溶液1からは、1, 4-トランスーシクロヘキサンジカルボン酸銅が生成する。

【0021】(有機金属錯体生成溶液2) ジメチルホルムアミド(DMF) 90 cm^3 、ギ酸 0.5 cm^3 の混合溶媒にビフェニルジカルボン酸0. 25gを溶解した。室温下においてこの溶液にギ酸銅0. 5gをメタノール 25 cm^3 に溶解した溶液を攪拌しつつ滴下し、有機金属錯体生成溶液2を得た。この生成溶液からはビフェニルジカルボン酸銅が生成する。

【0022】(化学物質吸着材の製造) 流体が透過可能な基材として、ポリエステル繊維不織布(ユニチカ社

製)、ガラス繊維不織布、連続気泡ポリウレタンフォーム、セルロース繊維製濾紙を使用し、各基材を有機金属錯体生成溶液1、2に浸漬し、静置した。なお、ポリウレタンはDMFにより膨潤するので有機金属錯体生成溶液2と連続気泡ポリウレタンフォームの組み合わせは除外した。1日後溶液より取り出した基材には粉体状の結晶が析出、付着していた。この錯体の付着した基材を水、エタノールにて十分洗浄し、 100°C にて4時間乾燥して化学物質吸着材を得た。

【0023】有機金属錯体生成溶液1に浸漬し、錯体が付着した化学物質吸着材より結晶をかきとり、分析したところ、金属錯体は1, 4-トランスーシクロヘキサンジカルボン酸銅であり、比表面積は $480\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔径は 4.7 \AA であった。また、有機金属錯体生成溶液2に浸漬し、錯体が付着した化学物質吸着材より結晶をかきとり、分析したところ、金属錯体はビフェニルジカルボン酸銅であり、比表面積は $1200\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔径は 7.8 \AA であった。

【0024】上述の有機金属錯体が付着した化学物質吸着材をフィルターとして使用したところ、メタン、エタン等の炭化水素、アンモニアやメチルアミン等のアミン類、アセトアルデヒド等のアルデヒド類、一酸化炭素、窒素酸化物、亜硫酸ガス、メチルメルカプタンやブチルメルカプタン等のメルカプタン類などを良く吸着することが確認できた。